

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
27. Juni 2002 (27.06.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/49438 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **A01N 47/24 //**
(A01N 47/24, 43:90, 43:50)

Klaus [AT/DE]; Traminerweg 2, 67161 Gönheim (DE).
LEYENDECKER, Joachim [DE/DE]; Otto-Hahnstrasse
26, 67454 Hassloch (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/14635

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
13. Dezember 2001 (13.12.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 63 046.4 18. Dezember 2000 (18.12.2000) DE

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **MÜLLER, Bernd** [DE/DE]; Jean-Ganss-Strasse 21, 67227 Frankenthal (DE). **PTOCK, Arne** [DE/DE]; Tiroler Strasse 33, 67065 Ludwigshafen (DE). **AMMERMANN, Eberhard** [DE/DE]; Von-Gagern-Strasse 2, 64646 Heppenheim (DE). **STIERL, Reinhard** [DE/DE]; Ginsterstr. 17, 67112 Mutterstadt (DE). **LORENZ, Gisela** [DE/DE]; Erlenweg 13, 67434 Hambach (DE). **STRATHMANN, Siegfried** [DE/DE]; Donnersbergstrasse 9, 67117 Limburgerhof (DE). **SCHERER, Maria** [DE/DE]; Hermann-Jürgens-Strasse 30, 76829 Landau (DE). **SCHELBERGER,**

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: FUNGICIDAL MIXTURES

(54) Bezeichnung: FUNGIZIDE MISCHUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to a fungicidal mixture containing, A) carbamates of formula (I) wherein X, represents CH and N, n represents 0, 1 or 2 and R represents halogen, C₁-C₄-alkyl and C₁-C₄-halogenalkyl, wherein the radicals R can be different if n represents 2, a salt thereof or adduct, and B) imidazole derivatives of formula (II) wherein R¹ and R² represent halogen and phenyl which can be substituted by halogen or alkyl, or R¹ and R² together with the bridging C=C-double bond form a 3,4-difluoromethylene dioxy phenyl group; R³ represents cyano or halogen, and R⁴ represents dialkylamino or isoxazole-4-yl which can include two alkyl radicals in a synergistically active quantity. The invention also relates to a method for combating harmful fungi with mixtures of compounds I and II and the use thereof for producing said mixtures.

(57) Zusammenfassung: Fungizide Mischungen, enthaltend A) Carbamate der Formel (I), in der X, CH und N bedeutet, n für 0, 1 oder 2 steht und R Halogen, C₁-C₄-Alkyl und C₁-C₄-Halogenalkyl bedeutet, wobei die Reste R verschieden sein können, wenn n für 2 steht, eines seiner salze oder Addukte, und B) Imidazolderivate der Formel (II) in der R¹ und R² Halogen und Phenyl, welches durch Halogen oder Alkyl substituiert sein kann, bedeuten oder R¹ und R² gemeinsam mit der überbrückenden C=C-Doppelbindung eine 3,4-Difluormethylenendioxyphenyl-Gruppe bilden; R³ Cyano oder Halogen, und R⁴ Dialkylamino oder Isoxazol-4-yl, welches zwei Alkylreste tragen kann, bedeuten, in einer synergistisch wirksamen Menge, Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen mit Mischungen der Verbindungen I und II und die Verwendung der Verbindungen I und II zur Herstellung derartiger Mischungen.

WO 02/49438 A2

Fungizide Mischungen

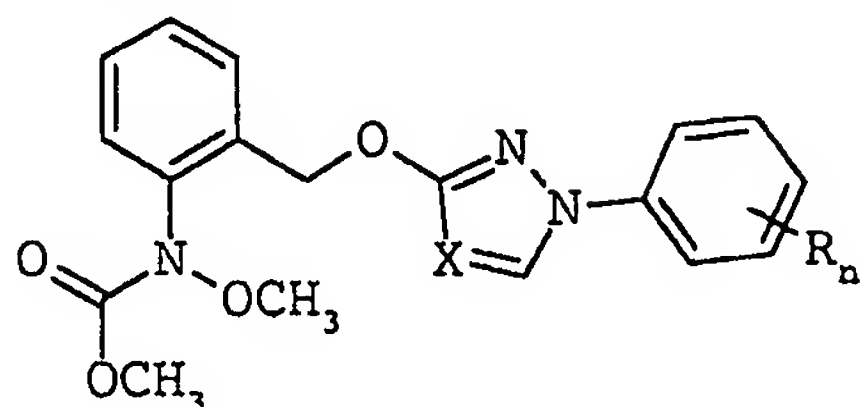
Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft fungizide Mischungen, enthaltend

A) Carbamate der Formel I,

10



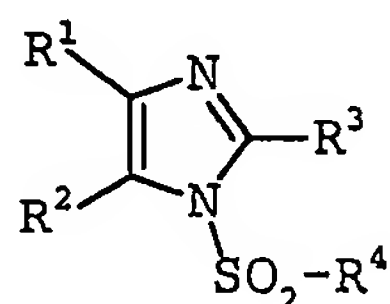
I

15

in der X CH und N bedeutet, n für 0, 1 oder 2 steht und R Halogen, C₁-C₄-Alkyl und C₁-C₄-Halogenalkyl bedeutet, wobei die Reste R verschieden sein können, wenn n für 2 steht, eines seiner Salze oder Addukte, und

20

B) Imidazolderivate der Formel II



II

25

in der R¹ und R² Halogen und Phenyl, welches durch Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann, bedeuten oder

30

R¹ und R² gemeinsam mit der überbrückenden C=C-Doppelbindung eine 3,4-Difluormethylenedioxyphenyl-Gruppe bilden;

R³ Cyano oder Halogen, und

35

R⁴ Di-(C₁-C₄-alkyl)amino oder Isoxazol-4-yl, welches zwei C₁-C₄-Alkylreste tragen kann, bedeuten,

in einer synergistisch wirksamen Menge.

40

Außerdem betrifft die Erfindung Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen mit Mischungen der Verbindungen I und II und die Verwendung der Verbindungen I und der Verbindungen II zur Herstellung derartiger Mischungen.

45

2

Die Verbindungen der Formel I, ihre Herstellung und ihre Wirkung gegen Schadpilze sind aus der Literatur bekannt (WO-A 93/15046; WO-A 96/01256 und WO-A 96/01258).

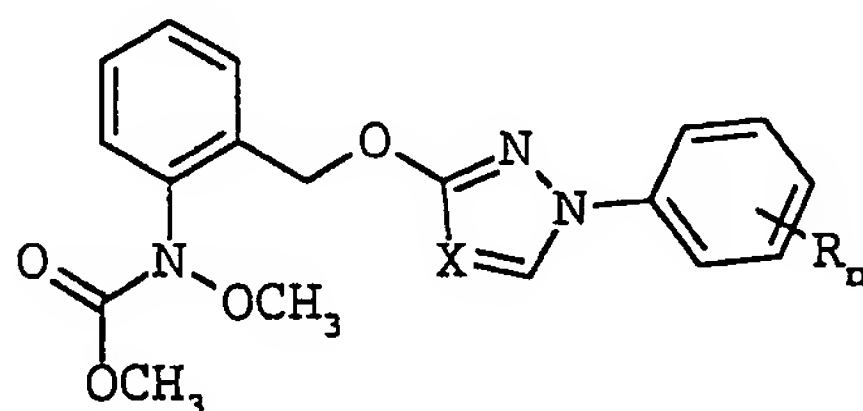
5 Ebenfalls bekannt sind die Imidazolderivate der Formel II, ihre Herstellung und ihre Wirkung gegen Schadpilze (EP-A 298 196, WO-A 97/06171).

10 Im Hinblick auf eine Senkung der Aufwandmengen und eine Verbesserung des Wirkungsspektrums der bekannten Verbindungen I und II lagen der vorliegenden Erfindung Mischungen als Aufgabe zugrunde, die bei verringerter Gesamtmenge an ausgebrachten Wirkstoffen eine verbesserte Wirkung gegen Schadpilzen aufweisen (synergistische Mischungen).

15

Demgemäß wurde die eingangs definierte Mischung gefunden. Es wurde außerdem gefunden, daß sich bei gleichzeitiger, und zwar gemeinsamer oder getrennter Anwendung der Verbindungen I und der Verbindungen II oder bei Anwendung der Verbindungen I und der Verbindungen II nacheinander Schadpilze besser bekämpfen lassen, als mit den Einzelverbindungen allein.

Die Formel I repräsentiert insbesondere Carbamate, in denen die Kombination der Substituenten einer Zeile der folgenden Tabelle 25 entspricht:



I

30

Nr.	X	R _n
I-1	N	2-F
I-2	N	3-F
35 I-3	N	4-F
I-4	N	2-Cl
I-5	N	3-Cl
I-6	N	4-Cl
I-7	N	2-Br
40 I-8	N	3-Br
I-9	N	4-Br
I-10	N	2-CH ₃
I-11	N	3-CH ₃
I-12	N	4-CH ₃
45 I-13	N	2-CH ₂ CH ₃
I-14	N	3-CH ₂ CH ₃
I-15	N	4-CH ₂ CH ₃

Nr.	X	R _n
I-16	N	2-CH(CH ₃) ₂
I-17	N	3-CH(CH ₃) ₂
I-18	N	4-CH(CH ₃) ₂
5 I-19	N	2-CF ₃
I-20	N	3-CF ₃
I-21	N	4-CF ₃
I-22	N	2,4-F ₂
I-23	N	2,4-Cl ₂
10 I-24	N	3,4-Cl ₂
I-25	N	2-Cl, 4-CH ₃
I-26	N	3-Cl, 4-CH ₃
I-27	CH	2-F
I-28	CH	3-F
15 I-29	CH	4-F
I-30	CH	2-Cl
I-31	CH	3-Cl
I-32	CH	4-Cl
I-33	CH	2-Br
20 I-34	CH	3-Br
I-35	CH	4-Br
I-36	CH	2-CH ₃
I-37	CH	3-CH ₃
I-38	CH	4-CH ₃
25 I-39	CH	2-CH ₂ CH ₃
I-40	CH	3-CH ₂ CH ₃
I-41	CH	4-CH ₂ CH ₃
I-42	CH	2-CH(CH ₃) ₂
I-43	CH	3-CH(CH ₃) ₂
30 I-44	CH	4-CH(CH ₃) ₂
I-45	CH	2-CF ₃
I-46	CH	3-CF ₃
I-47	CH	4-CF ₃
I-48	CH	2,4-F ₂
35 I-49	CH	2,4-Cl ₂
I-50	CH	3,4-Cl ₂
I-51	CH	2-Cl, 4-CH ₃
I-52	CH	3-Cl, 4-CH ₃

40 Besonders bevorzugt werden die Verbindungen I-12, I-23, I-32 und I-38.

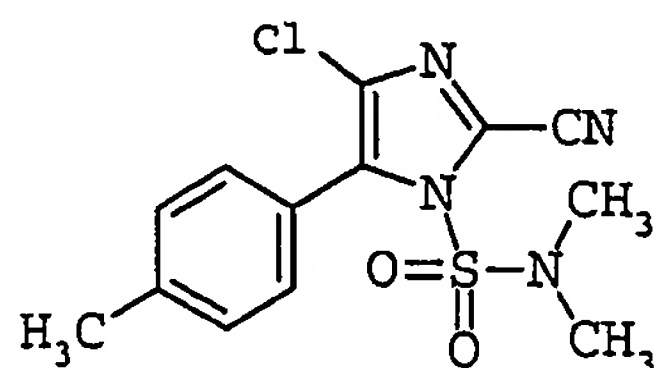
Verbindungen der Formel II sind bevorzugt, in der R¹ Halogen, insbesondere Chlor bedeutet und R² für Toly1, insbesondere p-Toly1
 45 steht.

4

Gleichermaßen bevorzugt sind Verbindungen der Formel II, in der R⁴ Dimethylamino bedeutet.

Daneben ist die Verbindung der Formel IIa (common name: cyazofamid) besonders bevorzugt. Sie ist aus EP-A 298 196 bekannt.

10



IIa

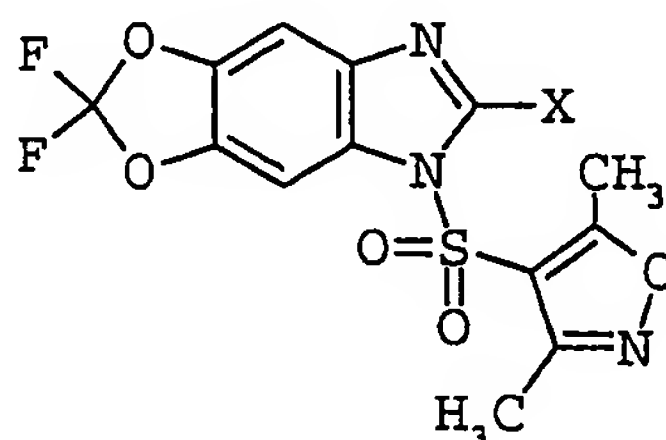
Weiterhin bevorzugt sind Verbindungen der Formel II, in der R¹ und R² gemeinsam mit der überbrückenden C=C-Doppelbindung eine 3,4-Difluormethylenedioxyphenylgruppe bilden.

Daneben sind Verbindungen der Formel II bevorzugt, in denen R⁴ 3,5-Dimethylisoxazol-4-yl bedeutet.

20

Besonders bevorzugt sind die Verbindungen der Formel IIb, in der X Halogen bedeutet.

25



IIb

Halogen steht für Fluor, Chlor, Brom und Jod. Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel IIb, in denen X für Brom (IIb.1) oder Chlor (IIb.2) steht.

Die Verbindungen I und II sind wegen des basischen Charakters der in ihnen enthaltenden Stickstoffatome in der Lage, mit anorganischen oder organischen Säuren oder mit Metallionen Salze oder Addukte zu bilden.

Beispiele für anorganische Säuren sind Halogenwasserstoffsäuren wie Fluorwasserstoff, Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff und Jodwasserstoff, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Salpetersäure.

Als organischen Säuren kommen beispielsweise Ameisensäure, Kohlensäure und Alkansäuren wie Essigsäure, Trifluoressigsäure, Trichloressigsäure und Propionsäure sowie Glycolsäure, Thiocyan-säure, Milchsäure, Bernsteinsäure, Zitronensäure, Benzoesäure, Zimtsäure, Oxalsäure, Alkylsulfonsäuren (Sulfonsäuren mit gerad-

kettigen oder verzweigten Alkylresten mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen), Arylsulfonsäuren oder -disulfonsäuren (aromatische Reste wie Phenyl und Naphthyl welche eine oder zwei Sulfonsäuregruppen tragen), Alkylphosphonsäuren (Phosphonsäuren mit geradkettigen oder verzweigten Alkylresten mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen), Arylphosphonsäuren oder -diphosphonsäuren (aromatische Reste wie Phenyl und Naphthyl welche eine oder zwei Phosphorsäurereste tragen), wobei die Alkyl- bzw. Arylreste weitere Substituenten tragen können, z.B. p-Toluolsulfonsäure, Salizylsäure, p-Aminosalizylsäure, 2-Phenoxybenzoesäure, 2-Acetoxybenzoesäure etc.

Als Metallionen kommen insbesondere die Ionen der Elemente der ersten bis achten Nebengruppe, vor allem Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink und daneben der zweiten Hauptgruppe, vor allem Calcium und Magnesium, der dritten und vierten Hauptgruppe, insbesondere Aluminium, Zinn und Blei in Betracht. Die Metalle können dabei gegebenenfalls in verschiedenen ihnen zukommenden Wertigkeiten vorliegen.

Bevorzugt setzt man bei der Bereitstellung der Mischungen die reinen Wirkstoffe I und II ein, denen man weitere Wirkstoffe gegen Schädlinge oder gegen andere Schädlinge wie Insekten, Spinn-tiere oder Nematoden oder auch herbizide oder wachstumsregulierende Wirkstoffe oder Düngemittel beimischen kann.

25

Die Mischungen aus den Verbindungen I und II bzw. die Verbindungen I und II gleichzeitig, gemeinsam oder getrennt angewandt, zeichnen sich durch eine hervorragende Wirkung gegen ein breites Spektrum von pflanzenpathogenen Pilzen, insbesondere aus der Klasse der Ascomyceten, Basidiomyceten, Phycomyceten und Deuteromyceten aus. Sie sind z.T. systemisch wirksam und können daher auch als Blatt- und Bodenfungizide eingesetzt werden.

Besondere Bedeutung haben sie für die Bekämpfung einer Vielzahl von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen wie Baumwolle, Gemüsepflanzen (z.B. Gurken, Bohnen, Tomaten, Kartoffeln und Kürbisgewächse), Gerste, Gras, Hafer, Bananen, Kaffee, Mais, Obst-pflanzen, Reis, Roggen, Soja, Wein, Weizen, Zierpflanzen, Zuckerrohr sowie an einer Vielzahl von Samen.

40

Insbesondere eignen sie sich zur Bekämpfung der folgenden pflanzenpathogenen Pilze: *Blumeria graminis* (echter Mehltau) an Getreide, *Erysiphe cichoracearum* und *Sphaerotheca fuliginea* an Kürbisgewächsen, *Podosphaera leucotricha* an Äpfeln, *Uncinula necator* an Reben, *Puccinia*-Arten an Getreide, *Rhizoctonia*-Arten an Baumwolle, Reis und Rasen, *Ustilago*-Arten an Getreide und Zuckerrohr, *Venturia inaequalis* (Schorf) an Äpfeln, *Helminthospori-*

6

um-Arten an Getreide, *Septoria nodorum* an Weizen, *Botrytis cinera* (Grauschimmel) an Erdbeeren, Gemüse, Zierpflanzen und Reben, *Cercospora arachidicola* an Erdnüssen, *Pseudocercospora* *herpotrichoides* an Weizen und Gerste, *Pyricularia oryzae* an Reis, 5 *Phytophthora infestans* an Kartoffeln und Tomaten, *Plasmopara viticola* an Reben, *Pseudoperonospora*-Arten in Hopfen und Gurken, *Alternaria*-Arten an Gemüse und Obst, *Mycosphaerella*-Arten in Bananen sowie *Fusarium*- und *Verticillium*-Arten.

10 Sie sind außerdem im Materialschutz (z.B. Holzschutz) anwendbar, beispielsweise gegen *Paecilomyces variotii*.

Die Verbindungen I und II können gleichzeitig, und zwar gemeinsam oder getrennt, oder nacheinander aufgebracht werden, wobei die 15 Reihenfolge bei getrennter Applikation im allgemeinen keine Auswirkung auf den Bekämpfungserfolg hat.

Die Verbindungen I und II werden üblicherweise in einem Gewichtsverhältnis von 20:1 bis 1:100, insbesondere 5:1 bis 1:100, vor- 20 zugsweise 2:1 bis 1:80 angewendet.

Die Aufwandmengen der erfindungsgemäßen Mischungen liegen, vor allem bei landwirtschaftlichen Kulturflächen, je nach Art des gewünschten Effekts bei 0,01 bis 8 kg/ha, vorzugsweise 0,1 bis 25 5 kg/ha, insbesondere 0,1 bis 3,0 kg/ha.

Die Aufwandmengen liegen dabei für die Verbindungen I bei 0,01 bis 1 kg/ha, vorzugsweise 0,05 bis 0,5 kg/ha, insbesondere 0,05 bis 0,3 kg/ha.

30

Die Aufwandmengen für die Verbindungen II liegen entsprechend bei 0,01 bis 1 kg/ha, vorzugsweise 0,02 bis 0,5 kg/ha, insbesondere 0,05 bis 0,3 kg/ha.

35 Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Aufwandmengen an Mischung von 0,001 bis 250 g/kg Saatgut, vorzugsweise 0,01 bis 100 g/kg, insbesondere 0,01 bis 50 g/kg verwendet.

40 Sofern für Pflanzen pathogene Schadpilze zu bekämpfen sind, erfolgt die getrennte oder gemeinsame Applikation der Verbindungen I und II oder der Mischungen aus den Verbindungen I und II durch Besprühen oder Bestäuben der Samen, der Pflanzen oder der Böden vor oder nach der Aussaat der Pflanzen oder vor oder nach dem Auflaufen der Pflanzen.

45

Die erfindungsgemäßen fungiziden synergistischen Mischungen bzw. die Verbindungen I und II können beispielsweise in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulver und Suspensionen oder in Form von hochprozentigen wäßrigen, öligen oder sonstigen Suspensionen, 5 Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln oder Granulaten aufbereitet und durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsform ist abhängig vom Verwendungszweck; sie soll in jedem Fall eine möglichst feine und gleichmäßige Verteilung der 10 erfindungsgemäßen Mischung gewährleisten.

Die Formulierungen werden in an sich bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Zugabe von Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen. Den Formulierungen werden üblicherweise inerte Zusatzstoffe wie 15 Emulgiermittel oder Dispergiermittel beigemischt.

Als oberflächenaktive Stoffe kommen die Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von aromatischen Sulfonsäuren, z.B. Lignin-, Phenol-, Naphthalin- und Dibutyl-naphthalinsulfonsäure, sowie von 20 Fettsäuren, Alkyl- und Alkylarylsulfonaten, Alkyl-, Laurylether- und Fettalkoholsulfaten, sowie Salze sulfatierter Hexa-, Hepta- und Octadecanole oder Fettalkoholglycolethern, Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und seinen Derivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der 25 Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenolether, ethoxyliertes Isooctyl-, Octyl- oder Nonylphenol, Alkylphenol- oder Tributylphenylpolyglycolether, Alkylarylpolyetheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkyl- 30 ether oder Polyoxypropylenalkylether, Laurylalkoholpolyglycoleracetat, Sorbitester, Lignin-Sulfitablaugen oder Methylcellulose in Betracht.

Pulver Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsamen 35 Vermahlen der Verbindungen I oder II oder der Mischung aus den Verbindungen I und II mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

Granulate (z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- oder Homogen- 40 granulate) werden üblicherweise durch Bindung des Wirkstoffs oder der Wirkstoffe an einen festen Trägerstoff hergestellt.

Als Füllstoffe bzw. feste Trägerstoffe dienen beispielsweise Mineralerden wie Silicagel, Kieselsäuren, Kieselgele, Silikate, 45 Talkum, Kaolin, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, sowie Düngemittel wie Ammoniumsulfat,

Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver oder andere feste Trägerstoffe.

- 5 Die Formulierungen enthalten im allgemeinen 0,1 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 90 Gew.-% einer der Verbindungen I oder II bzw. der Mischung aus den Verbindungen I und II. Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90% bis 100%, vorzugsweise 95% bis 100% (nach NMR- oder HPLC-Spektrum) eingesetzt.

10

Die Anwendung der Verbindungen I oder II, der Mischungen oder der entsprechenden Formulierungen erfolgt so, daß man die Schadpilze, deren Lebensraum oder die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Sa-

- 15 wirksamen Menge der Mischung, bzw. der Verbindungen I und II bei getrennter Ausbringung, behandelt.

Die Anwendung kann vor oder nach dem Befall durch die Schadpilze erfolgen.

20

Anwendungsbeispiel

Die synergistische Wirkung der erfindungsgemäßen Mischungen ließ sich durch die folgenden Versuche zeigen:

25

Die Wirkstoffe wurden getrennt oder gemeinsam als 10%ige Emulsion in einem Gemisch aus 63 Gew.-% Cyclohexanon und 27 Gew.-% Emulgator aufbereitet und entsprechend der gewünschten Konzentration mit Wasser verdünnt.

30

Die Auswertung erfolgte durch Feststellung der befallenen Blattflächen in Prozent. Diese Prozent-Werte wurden in Wirkungsgrade umgerechnet. Der Wirkungsgrad (\underline{W}) wurde nach der Formel von Abbot wie folgt bestimmt:

35

$$W = (1 - \alpha) \cdot 100 / \beta$$

α entspricht dem Pilzbefall der behandelten Pflanzen in % und

- 40 β entspricht dem Pilzbefall der unbehandelten (Kontroll-) Pflanzen in %

Bei einem Wirkungsgrad von 0 entspricht der Befall der behandelten Pflanzen demjenigen der unbehandelten Kontrollpflanzen; bei einem Wirkungsgrad von 100 wiesen die behandelten Pflanzen keinen

45 Befall auf.

Die zu erwartenden Wirkungsgrade der Wirkstoffmischungen wurden nach der Colby Formel [R.S. Colby, Weeds 15, 20-22 (1967)] ermittelt und mit den beobachteten Wirkungsgraden verglichen.

5

$$\text{Colby Formel: } E = x + y - x \cdot y / 100$$

- E zu erwartender Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz der Mischung aus den Wirkstoffen A und B in den Konzentrationen a und b
- 10 x der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs A in der Konzentration a
- y der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs B in der Konzentration b

15

Anwendungsbeispiel: Wirksamkeit gegen Rebenperonospora verursacht durch *Plasmopara viticola*

- Blätter von Topfreben der Sorte "Müller-Thurgau" wurden mit wässriger Wirkstoffaufbereitung, die mit einer Stammlösung bestehend aus 10 % Wirkstoff, 85 % Cyclohexanon und 5 % Emulgiermittel angesetzt wurde, bis zur Tropfnässe besprüht. Am folgenden Tag wurden die Unterseiten der Blätter mit einer wässrigen Zoosporenaufschwemmung von *Plasmopara viticola* inokuliert. Danach wurden die Reben zunächst für 48 Stunden in einer wasserdampfgesättigten Kammer bei 24°C und anschließend für 5 Tage im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 30°C aufgestellt. Nach dieser Zeit wurden die Pflanzen zur Beschleunigung des Sporangienträgerausbruchs abermals für 16 Stunden in eine feuchte Kammer gestellt. Dann wurde das Ausmaß der Befallsentwicklung auf den Blattunterseiten visuell ermittelt.

Tabelle A - Einzelwirkstoffe

35	Beispiel	Wirkstoff	Wirkstoffkonzentration in der Spritzbrühe [ppm]	Wirkungsgrad in % der unbehandelten Kontrolle
	1	Kontrolle (unbehandelt)	(70% Befall)	0
40	2	I-23	0,25 0,06	29 0
	3	I-32	0,25 0,06	71 29
	4	I-38	0,25 0,06	50 14

45

10

Beispiel	Wirkstoff	Wirkstoffkonzentration in der Spritzbrühe [ppm]	Wirkungsgrad in % der unbehandelten Kontrolle
5	IIa	4	71
		1	57
		0,25	14
6	IIb.1	4	57
		1	29
		0,25	14

10

Tabelle B - erfindungsgemäße Kombinationen

Beispiel	Wirkstoffmischung Konzentration Mischungsverhältnis	beobachteter Wirkungsgrad	berechneter Wirkungsgrad*)
15	7 I-23 + IIa 0,25 + 4 ppm 1 : 16	93	80
	8 I-23 + IIa 0,06 + 1 ppm 1 : 16	64	41
20	9 I-23 + IIa 0,06 + 4 ppm 1 : 64	86	71
	10 I-23 + IIa 0,25 + 0,25 ppm 1 : 1	57	39
25	11 I-23 + IIa 0,06 + 0,25 ppm 1 : 4	43	14
	12 I-32 + IIa 0,06 + 1 ppm 1 : 16	71	45
30	13 I-32 + IIa 0,06 + 4 ppm 1 : 64	93	80
	14 I-32 + IIa 0,25 + 0,25 ppm 1 : 1	86	76
35	15 I-32 + IIa 0,06 + 0,25 ppm 1 : 4	64	39
	16 I-38 + IIa 0,06 + 1 ppm 1 : 16	57	43
40	17 I-38 + IIa 0,06 + 4 ppm 1 : 64	86	76
	18 I-38 + IIa 0,25 + 0,25 ppm 1 : 1	79	57

45

	Beispiel	Wirkstoffmischung Konzentration Mischungsverhältnis	beobachteter Wirkungsgrad	berechneter Wirkungsgrad*)
5	19	I-38 + IIa 0,25 + 1 ppm 1 : 4	93	79
	20	I-38 + IIa 0,06 + 0,25 ppm 1 : 4	57	27
10	21	I-23 + IIb.1 0,25 + 4 ppm 1 : 16	86	69
	22	I-23 + IIb.1 0,06 + 1 ppm 1 : 16	43	20
15	23	I-23 + IIb.1 0,06 + 4 ppm 1 : 64	71	57
	24	I-23 + IIb.1 0,25 + 0,25 ppm 1 : 1	50	39
20	25	I-23 + IIb.1 0,25 + 1 ppm 1 : 4	64	49
	26	I-23 + IIb.1 0,06 + 0,25 ppm 1 : 4	29	14
25	27	I-32 + IIb.1 0,25 + 4 ppm 1 : 16	99	88
	28	I-32 + IIb.1 0,06 + 1 ppm 1 : 16	57	37
30	29	I-32 + IIb.1 0,06 + 4 ppm 1 : 64	79	69
	30	I-32 + IIb.1 0,25 + 0,25 ppm 1 : 1	86	76
35	31	I-32 + IIb.1 0,06 + 0,25 ppm 1 : 4	64	39
	32	I-38 + IIb.1 0,25 + 4 ppm 1 : 16	93	79
40	33	I-38 + IIb.1 0,06 + 1 ppm 1 : 16	50	29
45				

	Beispiel	Wirkstoffmischung Konzentration Mischungsverhältnis	beobachteter Wirkungsgrad	berechneter Wirkungsgrad*)
5	34	I-38 + IIb.1 0,06 + 4 ppm 1 : 64	79	63
	35	I-38 + IIb.1 0,25 + 0,25 ppm 1 : 1	71	57
10	36	I-38 + IIb.1 0,25 + 1 ppm 1 : 4	86	64
	37	I-38 + IIb.1 0,06 + 0,25 ppm 1 : 4	57	27

15 *) berechnet nach der Colby-Formel

Aus den Ergebnissen der Versuche geht hervor, daß der beobachtete Wirkungsgrad in allen Mischungsverhältnissen höher ist, als nach der Colby-Formel vorausberechnet.

20

25

30

35

40

45

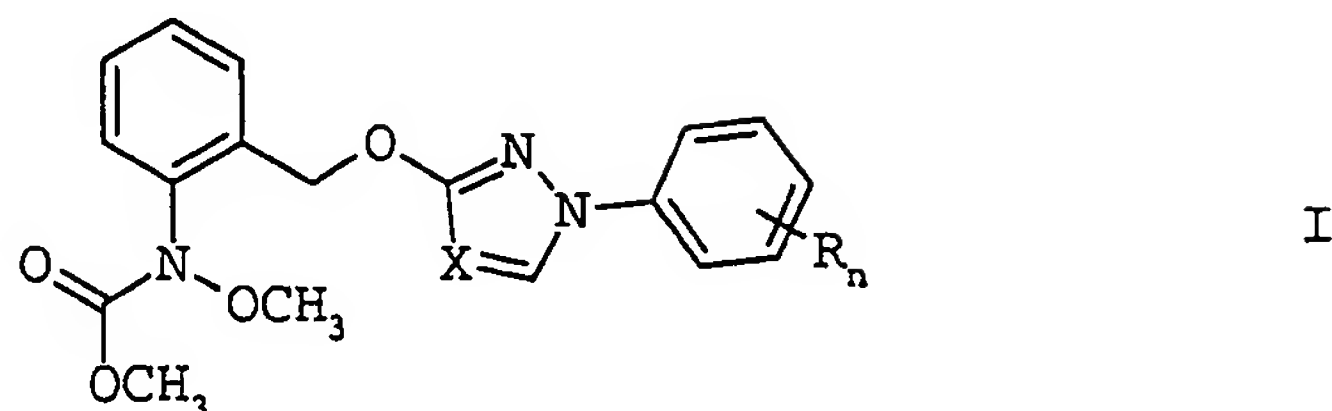
Patentansprüche:

1. Fungizide Mischungen, enthaltend

5

A) Carbamate der Formel I,

10

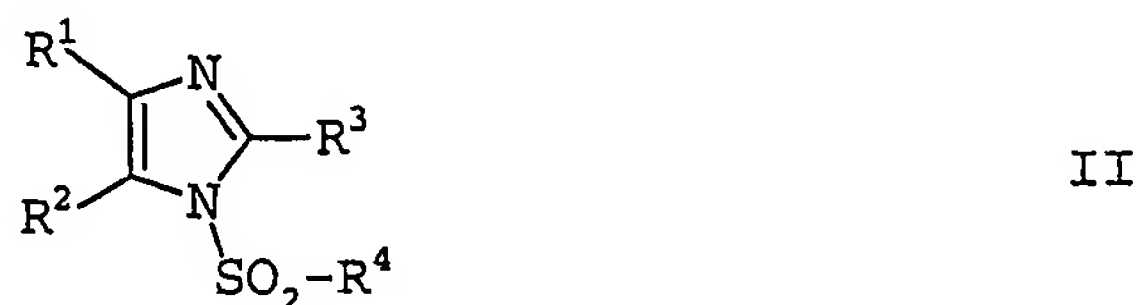


15

in der X CH und N bedeutet, n für 0, 1 oder 2 steht und R Halogen, C₁-C₄-Alkyl und C₁-C₄-Halogenalkyl bedeutet, wobei die Reste R verschieden sein können, wenn n für 2 steht, eines seiner Salze oder Addukte, und

B) Imidazolderivate der Formel II

20



25

in der R¹ und R² Halogen und Phenyl, welches durch Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann, bedeuten oder

30

R¹ und R² gemeinsam mit der überbrückenden C=C-Doppelbindung eine 3,4-Difluormethylenedioxyphenyl-Gruppe bilden;

R³ Cyano oder Halogen, und

35

R⁴ Di-(C₁-C₄-alkyl)amino oder Isoxazol-4-yl, welches zwei C₁-C₄-Alkylreste tragen kann, bedeuten,

in einer synergistisch wirksamen Menge.

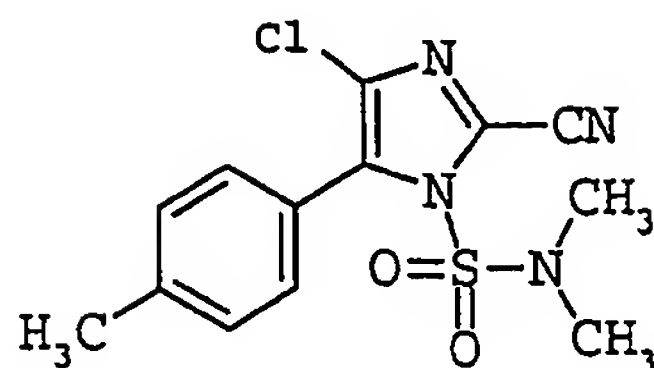
40

45

14

2. Fungizide Mischung nach Anspruch 1, wobei das Imidazolderivat II der Formel IIa

5



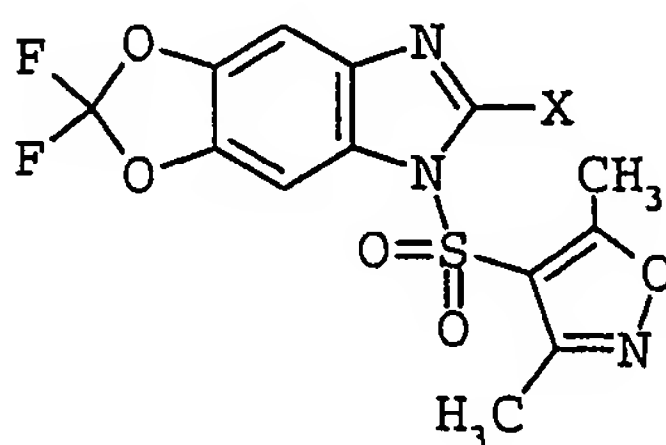
IIa

entspricht..

10

3. Fungizide Mischung nach Anspruch 1, wobei das Imidazolderivat II der Formel IIb

15



IIb

20

wobei X Chlor oder Brom bedeutet, entspricht.

4. Fungizide Mischung nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis der Carbamate I zu den Imidazolderivaten der Formel II 20:1 bis 1:100 beträgt.

25

5. Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Schadpilze, deren Lebensraum oder die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen, Materialien oder Räume mit Carbamaten der Formel I gemäß Anspruch 1 und Imidazolderivaten der Formel II gemäß Ansprüchen 1 bis 3 behandelt.

30

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man Carbamate der Formel I gemäß Anspruch 1 und Imidazolderivate der Formel II gemäß Ansprüchen 1 bis 3 gleichzeitig, und zwar gemeinsam oder getrennt, oder nacheinander ausbringt.

35

7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Carbamate der Formel I in einer Menge von 0,01 bis 2,5 kg/ha aufwendet.

40

8. Verfahren nach den Ansprüchen 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Imidazolderivate der Formel II in einer Menge von 0,01 bis 10 kg/ha aufwendet.

45

15

9. Verwendung der Carbamate der Formel I gemäß Anspruch 1 zur Herstellung einer fungizid wirksamen synergistischen Mischung gemäß Anspruch 1.

5 10. Verwendung der Imidazolderivate der Formel II gemäß Ansprüchen 1 bis 3 zur Herstellung einer fungizid wirksamen synergistischen Mischung gemäß Anspruch 1.

10

15

20

25

30

35

40

45